

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-1870

(43) 公開日 平成6年(1994)1月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 7/18		7310-4F		
B 3 2 B 27/08		7258-4F		
	27/30	A 8115-4F		
C 0 8 J 7/04		A		
// B 3 2 B 27/00	1 0 1	7258-4F		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平4-162847

(22) 出願日 平成4年(1992)6月22日

(71) 出願人 000005968

三菱化成株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 生原 功

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 佐藤 佳晴

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 山口 由岐夫

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三

菱化成株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 一 (外1名)

(54) 【発明の名称】 表面処理プラスチック製品

(57) 【要約】

【目的】 表面硬度に優れ、車両、船舶、航空機等の窓、ミラー、レンズ等の光学製品、表面硬度に優れた光ディスク等として好適な材料を提供する。

【構成】 プラスチックの表面にアクリル酸エチル等のプラズマ重合膜を接着層として設け、その上に珪素化合物のプラズマ重合膜からなるハードコート層を設けたもの。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に下記A及びB被膜がこの順に積層されてなる表面処理プラスチック製品。

A. 一般式 (I) で表されるモノマーを



(式中Rは水素またはアルキル基、R'はアルキル基) プラズマ重合することにより形成され、膜厚が0.1 μm～10 μmであるプラズマ重合被膜。

B. 珪素化合物をモノマーとしてプラズマ重合により形成され、膜厚が0.1 μm～10 μmであるプラズマ重合被膜。

【請求項2】 B被膜を形成するモノマーが炭素/珪素の原子数比が0.1～3の範囲である事の特徴とする請求項1に記載の表面処理プラスチック製品。

【請求項3】 B被膜のプラズマ重合モノマーが炭素原子と酸素原子を含む珪素化合物である事の特徴とする請求項1に記載の表面処理プラスチック製品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐擦傷性、耐摩耗性、耐薬品性、帯電特性などに優れ、各種光学材料、光記録材料、窓ガラス等に好適なプラスチック成形品に関する。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック製品、とりわけポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等の透明なプラスチック材料より成る物は、車両、船舶、航空機建築等の分野において装飾用或いは無機ガラス代替材料として、またその透明性を生かしプラスチック製ミラー、レンズ、その他各種光学材料や光記録材料等として広く用いられるようになってきている。

【0003】 ところで、一般にプラスチック材料は、表面が傷つき易く、前記透明なプラスチック材料は傷による美観の低下や透明性の低下を防止するために、その表面にハードコート処理、すなわち硬度の高い透明コート塗装が行われている。これらのハードコート塗装を施す手法には大別して2つの方法が知られている。1つは溶液塗布後、熱硬化或いは光硬化させるウェットコート法で、有機系(メラミン樹脂系、ウレタン樹脂系、アルキド樹脂系、UV硬化アクリレート系等)とシリコン系(オルガノシロキサン系)のものがある。もう一つは、真空蒸着法、スパッタリング法、プラズマCVD法、プラズマ重合法等に代表されるドライコート法である。

【0004】 ウェット法においては膜のプラスチック材料に対する馴染みは良く、しかも膜自体の固有応力は小さいため、プラスチック表面に対する接着性は良い。しかし、膜の緻密さに劣り、従来用いられていたガラスに比較すると耐擦傷性に不足し、例えば自動車の昇降式ガラス窓での使用は、実用上充分なものではなかつ

た。

【0005】 スパッター法においては、例えばSiO₂等の無機物質をターゲットとし、スパッター成膜する。この方法は、膜自体に充分な硬度を賦与する事が可能であるが、SiO₂等の無機物質とプラスチック材料のなじみが悪く、しかも膜自体の固有応力が大きいため厚膜化すると充分な接着強度を得る事ができない。また膜厚が薄いと、基材であるプラスチック表面硬度の影響を受けるため、膜自体の硬度が高くても傷つきを防止できる機能に劣る。

【0006】 プラズマCVD法では、例えばSiH₄ガスを、酸素源として例えばN₂O等を用いSiO₂等の無機物質を成膜する。しかし、スパッター法と同様、無機物質とプラスチック材料とのなじみが悪いため、厚膜化すると充分な接着強度を得ることができない。また膜厚が薄いと、基材であるプラスチック表面硬度の影響を受けるため、膜自体の硬度が高くても傷つきを防止できる機能に劣る。

【0007】 真空蒸着法では、例えばO₂雰囲気下でSiOを加熱蒸発させ、プラスチック表面に蒸着させる方法をとる。しかし蒸着膜は、スパッター膜に比べ膜の緻密性やプラスチック表面に対する接着性に劣る等の問題がある。プラズマ重合法では、有機Si系モノマー、例えばテトラメトキシシラン等のモノマーをグロー放電により励起し、プラスチック材料表面に成膜する。この成膜方法においてはモノマーの種類や成膜条件を選ぶことによりプラスチック材料にかなり密着性良好かつ高硬度の膜を得ることが可能である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、成膜直後において密着性良好なプラズマ重合膜も、窓ガラスの代替等として使用した場合、日光による紫外線や熱、また雨による水の影響を受けるために、充分な長期密着性を保持することは不可能であった。

【0009】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記技術課題を解決するため鋭意検討を行ったところ、以下の構成を有する発明に到達した。すなわち、本発明は表面に下記A及びB被膜がこの順に積層されてなる表面処理プラスチック製品にある。

【0010】 A. 一般式 (I) で表されるモノマーを

【0011】



(式中Rは水素またはアルキル基、R'はアルキル基) プラズマ重合することにより形成され、膜厚が0.1 μm～10 μmであるプラズマ重合被膜。

B. 珪素化合物のプラズマ重合により形成され、膜厚が0.1 μm～10 μmであるプラズマ重合被膜。

【0012】 本発明は、先ずプラスチック製品の表面に前記A被膜を設けるが、A被膜の原料として用い得る

化合物としては、一般式 (I) に含まれる物であれば何でも良いが、好ましくは例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等の化合物を挙げることができる。これらの化合物は単独で用いても2種以上を併用しても良い。

【0013】次にB被膜の原料の珪素化合物としては特に限定されないが、好ましくは、炭素原子を含む珪素化合物または、炭素原子と酸素原子または窒素原子を含む珪素化合物であり、炭素/珪素の原子数比が0.1~3の範囲にあることが好ましい。前記範囲以下であると接着強度が小さく、それ以上では充分な耐摩耗性が得られない。具体的化合物として、好ましくは例えば1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、ペンタメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、ヘプタメチルジシラザン、1, 3-ジメトキシテトラメチルジシロキサン、1, 3-ジエトキシテトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、ヘキサメチルシクロトリシラザン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチルトリシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 5-ヘプタメチルトリシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 1, 3, 5, 7, 7-オクタメチルテトラシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5, 7, 7-オクタメチルシクロテトラシラザン、トリス(トリメチルシロキシ)シラン、デカメチルテトラシロキサン等、或いは下記一般 (II)

【0014】

【化3】 R^1, SiR^2_4 (II)

【0015】で表される様なものである。式中 R^1 はアルキル基、アルケニル基、アリール基、ハロゲン基、アミノ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、ビニル基、メタクリロキシ基、エポキシ基、グリシドキシ基を有する炭化水素基から選ばれる1種もしくは2種以上であり、塩素及びフッ素原子を含んでいてもかまわない。 R^2 は水素原子、アルコキシ基、アルコキシアルコキシ基、フェノキシ基、アセトキシ基及び塩素原子から選ばれる1種もしくは2種以上でありnは0~4である。具体例としては、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、テトラメチルシラン、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等その他多数の化合物を挙げる事ができる。これら珪素化合物は単独で用いても2種以上を併用して用いても良い。これら化合物のプラズマ重合は気相状態において実施するため常温で気化しやすい化合物が望まし

いが、加熱により初めて気化する化合物でも、化合物および重合装置を適度に加熱する事により用いる事ができる。膜中酸素含有量を増やすために、これらの原料に酸素源として O_2 や N_2O 等を混合させても良い。

【0016】A被膜上にB被膜を成膜する場合、密着性向上の観点から同一チャンパー内で連続して成膜する事が望ましい。上記一般式 (I) で示される化合物のプラズマ重合膜(以下接着層と言う場合がある)を形成したプラスチック製品に珪素化合物のプラズマ重合膜(以下ハードコート層と言う場合がある)を形成せしめる場合、形成される高硬度のハードコート層は接着層上に強固に結合し、しかもプラスチック製品に密着性良好な有機被膜接着層を介して基材であるプラスチックに結合している。このためハードコート層のプラスチック基材に対する密着性が改善され、日光や雨水に曝された条件下での耐久性を格段に向上し得る。

【0017】接着層を形成するプラズマ重合膜の厚さとしては、0.1 μm ~10 μm 、好ましくは0.5 μm ~3 μm である。0.1 μm 以下の場合には、接着層上にハードコート層プラズマ重合膜を形成せしめた場合に充分な接着性を得る事ができず、また10 μm を越えるとクラックが生じ易くなる。ハードコート層を形成するプラズマ重合膜の厚さとしては、0.1 μm ~10 μm 、好ましくは0.5 μm ~5 μm である。0.1 μm 以下の場合には、充分な耐摩耗性を得ることができず、また10 μm を越えるとクラックが生じ易くなる。

【0018】

【実施例】本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はその要旨を越えない限り以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

ポリカーボネート樹脂基板(筒中プラスチック工業(株)製)を平行平板型プラズマ重合装置内カソード上にセットし、減圧下、アクリル酸メチルガスを流量30SCCMで通気しながら圧力を200mTorrに調節保持し、110kHz、0.1W/cm²の低周波電力を与えて放電させることによりプラズマを発生させ、基板表面上に60分間プラズマ重合膜を形成した。プラズマ重合中、基板温度を80℃程度に保持した(ここで言う基板温度とは基板を置いたカソード面の温度であり、以下プラズマ重合における基板温度とはすべてこの温度を意味するものとする)。形成された接着層の膜厚は0.85 μm であった。

【0019】次に、チャンパー内を充分真空排気した後、減圧下ヘキサメチルジシロキサンガスと N_2O ガスを1対2のモル比で通気しながら圧力を150mTorrに調節保持し、110kHz、0.5W/cm²の低周波電力を与えて放電させることによりプラズマを発生させ、基板表面を40分間プラズマ処理した。プラズマ重合中、基板温度を80℃程度に保持した。形成された

ハードコート層の膜厚は4.2 μm であった。

【0020】比較例1

実施例と同じ基板、装置を用い同条件にてヘキサメチルジシロキサンガスと N_2 、 O ガスのプラズマ重合のみを行った。実施例と比較例で得た表面処理基板について次の様な特性試験を行いその結果を表-1にまとめて示した。

【0021】特性試験項目及び方法

1. 膜の初期密着性

クロスカット密着性試験を行った。ここで言うクロスカット密着性試験とは、被膜面に鋼ナイフにて1mm間隔で基板に達する碁盤目を入れ、次にセロテープ（ニチバン（株）製、巾24mm）を良く密着させ、90°方向に急速に引き剥し、剥離の有無を見る試験方法である。各サンプルにつき試験を行い、剥離しなかった枚数を示した。

【0022】2. 耐擦傷性

(1) スチールウール耐擦傷性

#000番スチールウールで表面処理基板表面を摩擦*

*し、

○-強くこすっても傷が付かない

△-強くこするとわずかな傷が付く

×-弱くこすっても傷が付く

と表示した。

【0023】(2) テーパー摩耗試験

ASTM D1044に従い、摩耗輪CS-10F、荷重500gにて試験を行い摩耗回数500回で試験前後の ΔHaze を測定した。ここで ΔHaze の定義は $\Delta\text{Haze} = \text{試験後のHaze} - \text{試験前のHaze}$ である。

【0024】3. 耐候性試験

ウェザーメーター（スガ製WE-SUN-HC）を用いJIS A1415に従い一定時間試験後、クロスカット試験による密着性試験を行った。表には剥離しなかった枚数を表示した。

【0025】

【表1】

表 - 1

試験項目	実施例1	比較例1
接着層プラズマ重合膜膜厚 (μm)	0.85	0
ハードコート層プラズマ重合膜膜厚 (μm)	4.2	4.2
初期密着性	100/100	100/100
耐擦傷性		
(1) スチールウール試験	○	○
(2) テーパー摩耗試験 ΔHaze (%)	1.3	2.4
耐候性試験 60時間後	100/100	55/100
120時間後	100/100	0/100
240時間後	100/100	-

【0026】

【発明の効果】本発明の表面処理プラスチック製品は耐擦傷性、耐摩耗性、耐薬品性、帯電特性に優れ、各種

光学材料、光記録材料、窓ガラス等に用いて好適である。